

Application No. 09/868978
After Final Office Action of March 8, 2006

Docket No.: 12834-00022-US

REMARKS

Applicant respectfully requests reconsideration in view of the amendment and following remarks. Claims 1, 2 and 8-23 are rejected under 35 U.S.C. 112, first paragraph, as failing to comply with the written description requirement. Claims 1, 2 and 8-23 are rejected under 35 U.S.C. 112, first paragraph, because the specification, while being enabling for impregnating a porous membrane with six or more strong acid molecules, does not reasonably provide enablement for impregnating a non-porous molecule. The applicant respectfully traverses these rejections.

The Examiner has asserted that the while the specification is enabling for impregnating a porous membrane with six or more strong acid molecules, does not reasonably provide enablement for impregnating a non-porous molecule. The applicant respectfully disagrees.

As stated in the applicant's last amendment, the applicant has amended the specification to cite U.S. Patent No. 6,352,742 that claimed benefit to JAPANESE PATENT APPLN. HEI 10-125560. Support for amended claim 1 can be found in U.S. Patent No. 6,352,742 at col. 3, lines 11-13 which state,

Preferably, the polymer electrolyte is soluble to a solvent. Specifically, a solution preferably dissolves not less than 1 percent by weight of the polymer electrolyte and further preferably not less than 2 percent by weight. The features facilitates forming a uniform polymer electrolyte membrane without forming pores therein. (emphasis added)

Clearly, the specification supplies support for a non-porous membrane. Furthermore, enclosed is a declaration from Dr. Thomas Schmidt which he states in paragraph no. 4, "One of ordinary skill in the art would understand that this passage supplies support for the phrase 'the membrane is non-porous' ". For the above reasons, these rejections should be withdrawn.

452187

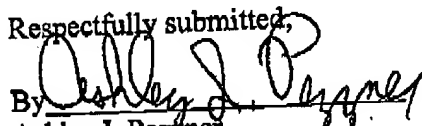
Application No. 09/868978
After Final Office Action of March 8, 2006

Docket No.: 12834-00022-US

In view of the above, applicant believes the pending application is in condition for allowance.

A one month extension fee has been paid. Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 03-2775, under Order No. 08577-00033-US from which the undersigned is authorized to draw.

Respectfully submitted,

By 
Ashley I. Pezzner

Registration No.: 35,646
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP
1007 North Orange Street
P.O. Box 2207
Wilmington, Delaware 19899
(302) 658-9141
(302) 658-5614 (Fax)
Attorney for Applicant

Enclosure: Declaration from Dr. Schmidt

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-125560

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月15日

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 G 9/02

D 0 6 M 10/04

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

D 0 6 M 10/00

3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-297765

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 10月21日

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 田中 裕一郎

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72) 発明者 石井 紀子

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72) 発明者 大熊 二郎

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 落合 健 (外1名)

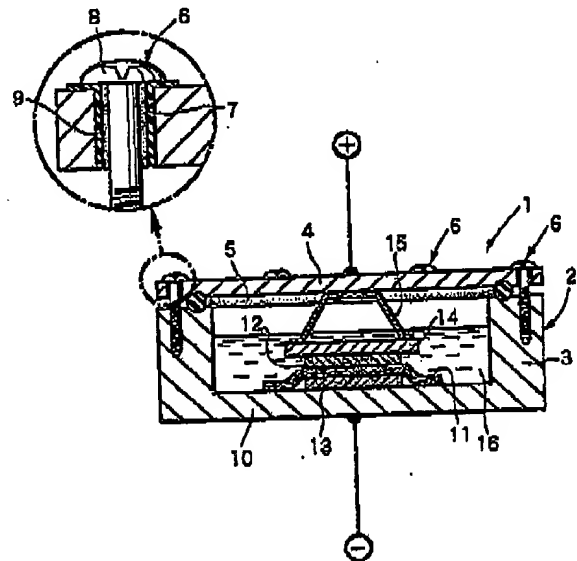
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機溶媒を電解液とする電気二重層コンデンサの内部抵抗を低くし得るセパレータを提供する。

【解決手段】 セパレータ11は、表面を有機溶媒により改質されたセルロース繊維の集合体より構成されている。このように構成すると、電解液16に対するセルロース繊維の濡れ性が改善されるので、セパレータ11への電解液16の浸透性が良好となる。これにより電気二重層コンデンサ1の内部抵抗を低くすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面を有機溶媒により改質されたセルロース繊維の集合体より構成されていることを特徴とする、有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータ。

【請求項2】 前記セルロース繊維はバクテリアルセルロースであり、そのバクテリアルセルロースは、アセトバクター属、リゾビウム属、アグロバクテリウム属、シェウドモナス属、アルカリゲネス属、サルチナ属、アクロモバクター属、アエロバクター属、アゾトバクター属に属する菌株およびこれらの菌株から誘導された変異株の少なくとも一種によって産出されたものである、請求項1記載の有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータ。

【請求項3】 前記コンデンサは電気二重層コンデンサである、請求項1または2記載の有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータ。

【請求項4】 吸水状態または水和状態にあるセルロース繊維の集合体に、有機溶媒による置換処理を施して前記セルロース繊維の表面を改質する工程と、前記集合体に乾燥処理を施す工程とを用いることを特徴とする、有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータの製造方法。

【請求項5】 前記置換処理用有機溶媒として、比誘電率 ϵ が $\epsilon \leq 80$ であるものを用いる、請求項4記載の有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータの製造方法。

【請求項6】 前記置換処理用有機溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチルアセテート、アセトン、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、*n*-ヘキサン、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、アロピレンカーボネート、酢酸および四塩化炭素から選択される少なくとも一種である、請求項5記載の有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータの製造方法。

【請求項7】 前記セルロース繊維はバクテリアルセルロースであり、そのバクテリアルセルロースは、アセトバクター属、リゾビウム属、アグロバクテリウム属、シェウドモナス属、アルカリゲネス属、サルチナ属、アクロモバクター属、アエロバクター属、アゾトバクター属に属する菌株およびこれらの菌株から誘導された変異株の少なくとも一種によって産出されたものである、請求項4、5または6記載の有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 この種のコンデンサとしては、例えば電

気二重層コンデンサが知られている（特開昭63-187614号公報参照）。このコンデンサは、ポリプロピレン繊維不織布よりなるセパレータを、活性炭を主成分とする一対の多孔質電極により挟み、それら電極およびセパレータに有機溶媒よりなる電解液を含浸させたものである。このように電解液として有機溶媒を用いる理由は、電気二重層コンデンサを高電圧下で使用する場合は、水系電解液、例えば硫酸では電気分解が生じるからである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記セパレータには、電気二重層コンデンサの自己放電を抑制する機能、つまり、一方の電極から離脱した荷電カーボン粒子の他方の電極への電気泳動的移動を妨げて電気的中和を低減する機能と、電解液を浸透させてイオン電荷の移動を許容する機能とを持つと共に耐熱性および耐薬品性を有することが要求される。

【0004】 ところが従来のセパレータは、ポリプロピレン繊維より構成されているため、耐熱性および耐薬品性が比較的低い、という問題があった。

【0005】 そこで、本発明者等は、先に、セパレータをセルロース繊維、例えばバクテリアルセルロースの集合体より構成した電気二重層コンデンサを開発した（特願平7-305237号明細書および図面参照）。このセパレータは、それがセルロース繊維より構成されていることから耐熱性および耐薬品性を有する。

【0006】 本発明者等は前記電気二重層コンデンサについてさらに検討を加えた結果、電解液としての有機溶媒が、水系電解液、例えば硫酸に比べて疎水性であり、一方、セルロース繊維がその表面に多数のOH基を持つ親水性であることから、セパレータへの電解液の浸透性が比較的低く、そのため電気二重層コンデンサの内部抵抗が高くなる、ということを実証した。これは、有機溶媒を電解液とする電気二重層コンデンサにおいては、電解液がイオン電荷の媒体となっているが故に、セパレータへの電解液の浸透性が、そのセパレータの抵抗値を左右する重要な要因となっているからである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、表面を改質されたセルロース繊維を用いることによって、コンデンサの内部抵抗を低下させることができるようにした前記コンデンサ用セパレータを提供することを目的とする。

【0008】 前記目的を達成するため本発明によれば、有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータであって、表面を有機溶媒により改質されたセルロース繊維の集合体より構成されているセパレータが提供される。

【0009】 前記のように構成すると、電解液に対するセルロース繊維の濡れ性が改善されるので、セパレータへの電解液の浸透性が良好となり、これによりコンデンサの内部抵抗を低くすることができる。またこのセパ

ータによれば、それが微孔性であることからコンデンサの自己放電を大幅に抑制することができ、これはバクテリアルセルロースよりなるセパレータにおいて顕著である。

【0010】また本発明は前記コンデンサ用セパレータを容易に量産し得る前記製造方法を提供することを目的とする。

【0011】前記目的を達成するため本発明によれば、吸水状態または水和状態にあるセルロース繊維の集合体に、有機溶媒による置換処理を施して前記セルロース繊維の表面を改質する工程と、前記集合体に乾燥処理を施す工程とを用いる、有機溶媒を電解液とするコンデンサ用セパレータの製造方法が提供される。

【0012】前記方法によれば、前記コンデンサ用セパレータを容易に量産することができる。

【0013】なお、乾燥状態にあるセルロース繊維の集合体に有機溶媒による置換処理を施してもセルロース繊維の表面は改質されない。ただし、乾燥したセルロース繊維の集合体に吸水処理を施せば前記置換処理によるセルロース繊維表面の改質は可能である。

【0014】この場合、セルロース繊維表面の改質は、何れの有機溶媒によっても可能であるが、コンデンサの内部抵抗をより一層低下させるためには、比誘電率 ϵ が $\epsilon \leq 80$ であって、水のそれ、即ち $\epsilon = 80$ 、10より小さい有機溶媒を用いるのがよい。

【0015】

【発明の実施の形態】図1に示すコンデンサとしての電気二重層コンデンサ1において、金属製ケーシング2はアルミニウムより構成されたもので、有底短円筒形本体3と、その本体3の開口を閉じる蓋板4とよりなる。本体3の開口端面と蓋板4との間にゴム、合成樹脂等よりなる弾性シールリング5が配置され、これにより本体3の開口がシールされると共に本体3と蓋板4とが電気的に絶縁される。蓋板4は複数のねじ6により本体3に取付けられ、各ねじ6と蓋板4とを電気的に絶縁すべく、蓋板4の各ねじ通し孔7内周面およびねじ頭8と接触する各ねじ通し孔7の開口周縁部には合成樹脂よりなる電気絶縁性皮膜9が形成される。

【0016】本体3において、その底壁10内面に、活性炭を主成分とする一対の円盤形多孔質電極12、13と、両電極12、13に挟まれた四角形のセパレータ11とが設置される。蓋板4側の電極12上に、アルミニウムよりなる円盤形集電体14が重ねられ、その集電体14および蓋板4間に設けられた導電性ばね部材15により両電極12、13およびセパレータ11の積層状態が維持される。

【0017】本体3内に有機溶媒よりなる電解液16が注入され、その電解液16は両電極12、13およびセパレータ11に含浸される。

【0018】セパレータ11の外周部は本体3の底壁10

0内面に密着し、一方の電極12または13から離脱した荷電カーボン粒子が、他方の電極13または12へ電気泳動的に移動するのを妨げるようになっている。

【0019】ケーシング2において、蓋板4は電源の陽極に、また本体3は電源の陰極（またはアース）にそれぞれ接続される。したがって蓋板4側の電極12は陽極であり、一方、本体3の底壁10側の電極13は陰極である。

【0020】セパレータ11は、表面を有機溶媒により改質されたセルロース繊維の集合体より構成されている。

【0021】前記のように構成すると、有機溶媒よりなる電解液16に対するセルロース繊維の濡れ性が改善されるので、セパレータ11への電解液16の浸透性が良好となり、これにより電気二重層コンデンサ1の内部抵抗を低くすることができる。

【0022】セルロース繊維としては、極めて細いマイクロフィブリル（例えば、直径0.1 μm 以下）よりなるバクテリアルセルロースが最適であり、このバクテリアルセルロースは、アセトバクター属、リゾビウム属、アグロバクテリウム属、シュードモナス属、アルカリゲネス属、サルチナ属、アクロモバクター属、アエロバクター属、アゾトバクター属に属する菌株およびこれらの菌株から誘導された変異株の少なくとも一種、したがって酢酸菌によって培地表面にゲル状厚膜として産出されたものである。

【0023】このバクテリアルセルロースは、次のような各種特性を有する。即ち、(1)純度95%以上のほぼ純粋なセルロースであって、耐熱性および耐薬品性を有する、(2)吸液量が乾燥重量の60~700倍といったように極めて多い、(3)極めて広い表面積を有する（木材パルプの200倍）、(4)微細粒子に対して強い吸着性を有する、(5)高い成形性と優れた形状保持性を有する、(6)非常に高い弾性係数と引張強さを有する（弾性係数は約30GPaであって、通常の有機繊維の4倍、引張強さはポリエチレンおよびポリ塩化ビニルの5倍）等を挙げることができる。

【0024】セパレータ11は、バクテリアルセルロースのマイクロフィブリルがランダムに絡み合った網目構造を有し、この網目構造において、孔の直径dは荷電カーボン粒子よりも小さく、したがって $d \leq 1\mu\text{m}$ であり、好ましくは $d \leq 0.5\mu\text{m}$ である。またバクテリアルセルロースよりなるセパレータ11の厚さは $1\mu\text{m} \leq t \leq 100\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $5\mu\text{m} \leq t \leq 20\mu\text{m}$ である。厚さtが $t < 1\mu\text{m}$ では機械的強度が低下して取扱ひ中にセパレータ11が破損するおそれがあり、一方、 $t > 100\mu\text{m}$ ではイオン電荷の移動距離が長くなるため電気二重層コンデンサ1の内部抵抗が増大する。

【0025】バクテリアルセルロースの産出は、一般的な細菌培養法に則って行われる。即ち、炭素基質、窒素

源、有機微量栄養素およびミネラルを含む合成培地に前記菌株等を播種し、静置またはゆるやかに攪拌振盪する。

【0026】炭素基質としては、グルコース、サッカロース、マルトース、澱粉加水分解物、糖蜜等が用いられるが、エタノール、酢酸、クエン酸等も単独または前記糖類と併用される。

【0027】窒素源としては、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム等のアンモニウム塩、硝酸塩等の無機質窒素源および蛋白質分解物（例えばポリペプトン、バクトペプトン）、尿素等の有機質窒素源が用いられる。

【0028】有機微量栄養素としては、アミノ酸、ビタミン、脂肪酸、核酸等が用いられ、またこれらを含むペプトン、カザミノ酸、酵母エキス、大豆蛋白加水分解物等も使用される。生育のためにアミノ酸などを要求する栄養要求性変異株を用いる場合には、要求される栄養素をさらに添加しなければならない。

【0029】ミネラルとしては、リン酸塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、鉄塩、マンガン塩等が用いられる。

【0030】培養条件も、通常の方法によればよく、例えばpH 5～9、温度 20～40℃、期間4～7日間である。

【0031】このようにして得られたバクテリアルセルロースは厚膜状（またはベレット状）をなすヒドロゲルである。

【0032】セルロース繊維としてはバクテリアルセルロースの外に木材パルプ等の植物セルロース繊維も使用される。

【0033】セパレータ11の製造に当っては、先ず、吸水状態または水和状態にあるセルロース繊維の集合体、即ち、バクテリアルセルロースのヒドロゲル若しくはその離解物または含水状態の植物セルロース繊維の集合体に、有機溶媒による置換処理を施して、水と有機溶

媒とを交換することによりセルロース繊維の表面を改質する。次いで、例えば集合体を乾燥すると同時にシート化する、といった方法が採用される。

【0034】置換処理用有機溶媒には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチルアセテート、アセトン、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、n-ヘキサン、n-プロパノール、n-ブタノール、プロピレンカーボネート、酢酸、四塩化炭素、N-メチルアセトアミド、エチレンカーボネート等が該当し、これらは単独または混合物として用いられる。これら有機溶媒において、電気二重層コンデンサ1の内部抵抗をより一層低くするためには、比誘電率 ϵ が $\epsilon \leq 80$ 、好ましくは $\epsilon \leq 10$ であるものを用いる。

【0035】置換処理は、セルロース繊維の集合体を有機溶媒中に所定時間浸漬することによって行われる。この場合、置換処理用有機溶媒の疎水性が強いときには、置換処理に先立って、セルロース繊維の集合体をアセトン、エタノール等の両親媒性の溶媒に浸漬すれば、前記有機溶媒による置換処理を行うことが可能である。

【0036】前記バクテリアルセルロースの離解物は、そのヒドロゲルを高速ホモジナイザ等により破碎分散することによって得られ、これはセパレータ11の成形性を良好にする上で有効である。

【0037】〔実施例I〕

〔I〕以下に述べる方法によって、バクテリアルセルロースを用いたセパレータ11の実施例1～15を製造した。

【0038】A. バクテリアルセルロースの産出

(1) 合成培地の調製

表1に示すように、炭素基質、窒素源、有機微量栄養素、ミネラルおよび水を用いて合成培地（pH6.8）を調製した。

【0039】

【表1】

合 成 培 地	
炭 素 基 質	1 重量%のサッカロース
窒 素 源	0.5 重量%のバクトペプトン (Difco社製)
有機微量栄養素	0.5 重量%の酵母エキス (Difco社製)
ミネラル	0.1 重量%の硫酸マグネシウム・7水和物
水	残 部

【0040】(2) 合成培地に120℃、20分間の条

件で滅菌処理を施した。

【0041】(3) 合成培地40mlを直径9cm、深さ2cmのシャーレに入れた。前記合成培地と同様の培地中

で、30℃にて7日間生育させた酢酸菌保存菌株〔アセトバクター・キシリナム (Acetobacter xylinum)、IF 013693株〕10体積%を合成培地に添加した。

【0042】(4) 30℃、7日間の静置培養を行って、酢酸菌を増殖させると共に厚膜状のバクテリアセルロースのヒドロゲルを分泌産出させた。

【0043】(5) ヒドロゲルに、それを室温下の5% NaOH溶液中に24時間浸漬する洗浄処理を施した。

【0044】(6) ヒドロゲルに、酢酸による中和処理を施し、次いで水洗処理を施して、精製されたバクテリ

アルセルロースのヒドロゲルを得た。

【0045】B. セパレータの製造

(1) バクテリアセルロースのヒドロゲルを圧搾して水分を除去することにより複数のシートを作製し、次いで各シートに各種有機溶媒による置換処理を施してバクテリアセルロースの表面を改質した。全シート、したがって実施例1～15と、使用有機溶媒の種類およびその比誘電率 ϵ との関係は表2の通りである。

【0046】

【表2】

実施例	有機溶媒	
	種類	比誘電率 ϵ
1	N-メチルアセトアミド	191.30
2	エチレンカーボネート	89.60
3	プロピレンカーボネート	69.00
4	メタノール	38.10
5	エタノール	28.80
6	n-プロパノール	22.20
7	アセトン	20.70
8	イソプロパノール	18.30
9	酢酸	6.15
10	エチルアセテート	6.02
11	ジエチルエーテル	4.20
12	ベンゼン	2.28
13	トルエン	2.24
14	四塩化炭素	2.24
15	n-ヘキサン	1.89

【0047】置換処理は室温下の有機溶媒中にシートを30分間浸漬する、という方法で行われた。この場合、実施例3、10～15に関する有機溶媒は強い疎水性を有するので、それら有機溶媒による置換処理に先立って、各シートを室温下のアセトンに30分間浸漬する、という前処理を行った。

【0048】(2) 各シートに、減圧下、75℃、1時間の条件で乾燥処理を施した。

【0049】(3) 各シートに切断加工を施して、縦4cm、横4cmの実施例1～15に係るセパレータ11を得た。

【0050】図2は、実施例15において、バクテリアセルロースのマイクロフィブリルが絡み合って網目構造

を形成している状態を示す顕微鏡写真である。この場合、マイクロフィブリルの平均直径は50nm以下、最も細いもののそれは10nm程度である。

【0051】(II) 電気二重層コンデンサの構成
図1に示す電気二重層コンデンサ1において、そのセパレータ11として実施例1～15を用いた。両電極12、13は直径20mm、厚さ0.4mmの多孔質体であって、73.3重量%の活性炭（関西熱化学社製、商品名20SPD）と、13重量%のバインダ（三井デュボンフロケミカル社製、商品名テフロン6J）と、13.7重量%の導電性フィラ（カーボンブラック）とよりなる。両電極12、13の製造に当っては、混合物の2軸混練機による1時間の混練、圧延および成形の各工程が

順次用いられた。

【0052】両電極12, 13およびセパレータ11の乾燥は、それらをケーシング2の本体3に設置した後、真空下、110℃、4時間の条件で行われた。このような、両電極12, 13とセパレータ11との同時乾燥はセパレータ11が耐熱性を有することから可能である。

【0053】また電解液16としては、有機溶媒である1モル/リットルの $(C_2H_5)_4NBF_4$ PC (テトラエチルアンモニウム・テトラフロロボレーイトのプロピレンカーボネート溶液) が用いられ、その電解液16は、高純度Arガス循環グローブボックス内で本体3に注入され、その後蓋板4を本体3に取付けてその開口を密閉した。

【0054】〔III〕比較のため、次のようなセパレータ11を製造し、それを用いて前記同様の電気二重層コンデンサ1を構成した。

【0055】比較例1：前記A項で述べたバクテリアルセルロースのヒドロゲルを圧搾して水分を除去することによりシートを作製した。そのシートに、減圧下、75℃、1時間の乾燥処理、それに次ぐ切断加工を施して、縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。この場合、溶媒は水であって、その比誘電率 ϵ は $\epsilon=80$ 、10である。

【0056】比較例2：親水化処理を施されたポリプロピレン繊維不織布（ニッポン高度紙工業社製、商品名M PF2580）に切断加工を施して縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。

【0057】比較例3：親水化処理を施されたポリテトラフルオロエチレン延伸膜（ミリポア社製、商品名JMW P）に切断加工を施して縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。

【0058】〔IV〕充放電テスト

各電気二重層コンデンサ1を用い、充電電圧2.3Vまたは3.5V、放電電圧0V、充放電電流5mAの条件で充放電を繰返した。各電気二重層コンデンサ1の内部抵抗は、そのコンデンサ1の充放電曲線において、充電から放電に移行した際の電圧降下分をもとにして算出した。

【0059】表3はテスト結果を示す。

【0060】

【表3】

		内部抵抗 (Ω)	
		充電電圧 2.3 V	充電電圧 3.5 V
実施例	1	14.3	124.1
	2	14.3	71.8
	3	6.1	49.0
	4	6.1	45.7
	5	6.1	49.0
	6	6.1	52.2
	7	6.1	42.5
	8	6.1	39.2
	9	4.1	58.8
	10	6.1	42.5
	11	4.1	39.2
	12	4.1	32.7
	13	6.1	42.5
	14	8.2	52.2
	15	2.0	42.5
比較例	1	114.3	303.7
	2	12.2	58.8
	3	6.1	52.2

【0061】表3から明らかなように、実施例1～15のセパレータ11を用いると、比較例1の有機溶媒処理を施されていないものを用いた場合に比べて、内部抵抗が大幅に低くなる。また実施例3～15と実施例1, 2とを比べると、内部抵抗低下のためには、有機溶媒として、その比誘電率 ϵ が $\epsilon \leq 80$ であるものを用いるのが得策であることが判る。

【0062】比較例2, 3も内部抵抗を低下させる効果を有するが、比較例2の場合は耐熱性および耐薬品性が比較的強く、また例3の場合は極めて高価である、という不具合がある。

【0063】〔実施例II〕次のようなセパレータ11を製造し、それを用いて前記同様の電気二重層コンデンサ1を構成した。

【0064】実施例1：実施例I、A項で述べたバクテリアルセルロースのヒドロゲルに高圧ホモジナイザによる離解処理を施し、次いでセルロース濃度を0.2%（乾燥重量）に調整し、その後抄紙を行ってシートを得

た。そのシートに、アセトンによる置換処理、減圧下、75℃、1時間の乾燥処理および切断加工を順次施して縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。

【0065】実施例2：木材パルプをマイクロフィブリル化したもの（ダイセル化学社製、商品名セリッシュ）を用い、抄紙を行ってシートを作製した。そのシートに、アセトンによる置換処理、減圧下、75℃、1時間の乾燥処理および切断加工を順次施して縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。

【0066】実施例3：マニラ麻よりなるシート（ニッポン高度紙工業社製、商品名PEDH）に、10分間の吸水処理、アセトンによる置換処理、減圧下、75℃、1時間の乾燥処理および切断加工を順次施して縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。

【0067】比較例1：実施例1の抄紙後のシートに、

減圧下、75℃、1時間の乾燥処理および切断加工を順次施して縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。

【0068】比較例2：実施例2の抄紙後のシートに、減圧下、75℃、1時間の乾燥処理および切断加工を順次施して縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。

【0069】比較例3：実施例3のシートに切断加工を施して縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。

【0070】したがって、比較例1～3に係るセパレータ11は、有機溶媒による置換処理を施されていない。

【0071】各電気二重層コンデンサ1を用い、実施例1、(IV)欄で述べた方法と同様の方法で充放電テストを行った。

【0072】表4はテスト結果を示す。

【0073】

【表4】

		内部抵抗 (Ω)	
		充電電圧 2.3 V	充電電圧 3.5 V
実施例	1	6.1	49.0
	2	6.1	45.7
	3	18.4	107.8
比較例	1	34.7	365.7
	2	両電極間不導通	両電極間不導通
	3		

【0074】表4から、有機溶媒による置換処理は、各種セルロース系セパレータ11において、それに対する電解液16の浸透性を良好にして内部抵抗を下げる上で有効であることが判る。比較例1を用いた場合には、前記浸透性が悪いいため内部抵抗が高くなり、また比較例2、3を用いた場合には、前記浸透性が極めて悪いため両電極12、13間が不導通となった。

【0075】〔実施例III〕次のようなセパレータ11を製造し、それを用いて前記同様の電気二重層コンデンサ1を構成した。

【0076】実施例1～6：実施例I、A項で述べたバクテリアルセルロースのヒドロゲルを圧搾して水分を除去することによりシートを作製し、次いでそのシートに、減圧下、75℃、1時間の乾燥処理を施した。乾燥シートに、10分間の吸水処理、各濃度のアセトンによる置換処理、減圧下、75℃、1時間の乾燥処理および切断加工を順次施して縦4cm、横4cmのセパレータ11

を得た。

【0077】比較例1：実施例1の乾燥シートにアセトンによる置換処理、減圧下、75℃、1時間の乾燥処理および切断加工を順次施して縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。

【0078】比較例2：実施例1の乾燥シートに切断加工を施して縦4cm、横4cmのセパレータ11を得た。この場合の溶媒は水である。

【0079】各電気二重層コンデンサ1を用い、充電電圧を2.3Vに設定した、ということ以外は実施例I、(IV)欄で述べた方法と同様の方法で充放電テストを行った。

【0080】表5は、実施例1～6および比較例1におけるアセトン濃度、ならびにそれらおよび比較例2の充放電テスト結果を示す。

【0081】

【表5】

		アセトン濃度 (%)	内部抵抗 (Ω)
実施例	1	20	100.0
	2	60	49.0
	3	90	36.7
	4	95	16.3
	5	99	10.2
	6	100	6.1
比較例	1	100	216.3
	2	--	102.0

【0082】表5において、実施例1～6のように乾燥シートに吸水処理を行うと、それに次ぐ有機溶媒処理により改質効果を得ることができる。この場合、内部抵抗の低減を図るためにはアセトン、したがって有機溶媒は水を含まない方が良いと言える。また比較例1のように有機溶媒処理の前に吸水処理を行わないと、有機溶媒処理による改質効果を得ることはできず、その内部抵抗は乾燥シートを用いた比較例2よりも高くなる。

【0083】なお、本発明に係るセパレータは電解コンデンサにも用いられる。

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、コンデンサの内部抵抗を低くし、また自己放電を大幅に抑制することが可能なコンデンサ用セパレータを提供することができる。

【0085】また本発明によれば前記コンデンサ用セパ

レータを容易に量産し得る製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

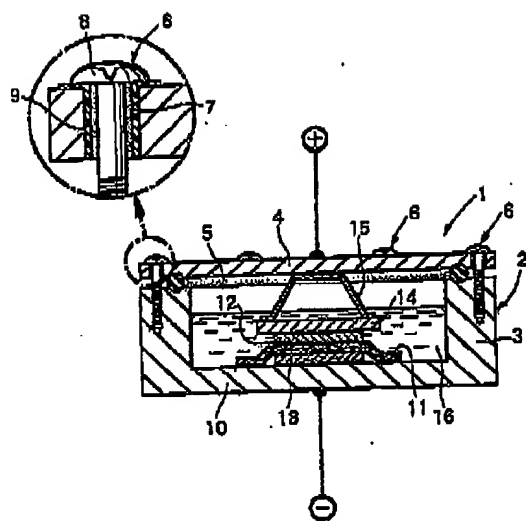
【図1】電気二重層コンデンサの要部拡大縦断正面図である。

【図2】セパレータにおいて、バクテリアルセルロースのマイクロフィブリルが絡み合って網目構造を形成している状態を示す顕微鏡写真である。

【符号の説明】

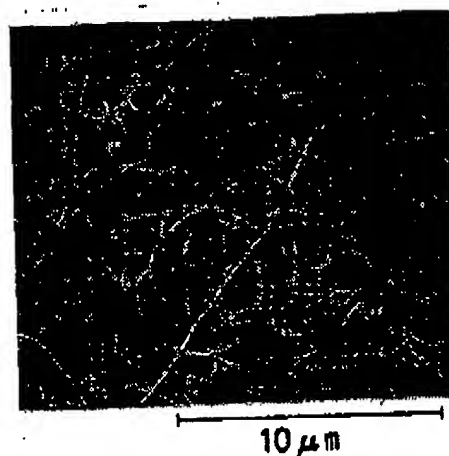
- 1 電気二重層コンデンサ（コンデンサ）
- 2 ケーシング
- 11 セパレータ
- 12 電極
- 13 電極
- 16 電解液

【図1】



【図2】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 原 律雄
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

METHOD FOR PRODUCING POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE AND FUEL CELL

Field of the Invention

The present invention relates to a method for producing a polymer electrolyte membrane and a fuel cell.

Related Art

A fuel cell includes an electrolyte and a pair of electrodes. In the fuel cell, a hydrogen gas is supplied to one of the electrodes, and an oxidizing agent such as an oxygen gas is supplied to the other electrode, thereby converting chemical energy involved in the oxidation of the fuel into electric energy. The electrolyte permeates hydrogen ions but does not permeate reactive gases such as the hydrogen gas and the oxygen gas.

As the electrolyte for the fuel cell, a solid such as a polymer electrolyte membrane and a liquid such as phosphoric acid are used. Recently, a polymer electrolyte membrane has preferably been used as the electrolyte for the fuel cell, and, particularly perfluorosulfonic acid polymer has been receiving attention. Typically, the perfluorosulfonic acid polymer has a framework of perfluorocarbon such as a copolymer of tetrafluoroethylene and trifluorovinyl and a side chain being bonded thereto and having a sulfonic acid group such as a side chain that a sulfonic acid group is bonded to perfluoroalkylene group. The sulfonic acid group releases a hydrogen ion to produce an anion, and therefore conducts proton.

Typically, the polymer electrolyte membrane has been produced with melt extrusion technology. Since, perfluoropolymer does not dissolve in a solvent, a special

process such as melt extrusion and membrane extension is required to produce a membrane and to control its properties such as a thickness. Therefore, it is desired to provide a convenient process for producing a polymer electrolyte membrane. Moreover, it has always been desired to improve an output of the fuel cell.

Japanese patent application laid open No. 3-106616 teaches a method for producing a tubular body comprising the steps of: coating a raw material on an inner surface of a cylinder having a cylindrical configuration while rotating the cylinder; rotating the cylinder thereby forming a tubular body by a centrifugal force of the rotation; and removing the tubular body from the cylinder. However, the document does not teach a polymer electrolyte membrane for a fuel cell at all.

Summary of the Invention

According to one aspect of the present invention, there is provided a method for producing a polymer electrolyte membrane adapted to a fuel cell, comprising the steps of:

introducing a first liquid medium into a cylinder having an inner surface having a cylindrical configuration, the first liquid medium having at least one percent by weight of a first polymer electrolyte and a first solvent having a boiling point or an azeotropic point ranging from 60 to 220 °C; and

rotating the cylinder for evaporating the first solvent by means of a centrifugal force created by such rotation so as to form a first polymer electrolyte membrane having a cylindrical configuration with a substantially uniform thickness on the inner surface of the cylinder.

According to another aspect of the present invention, there is provided a fuel

cell comprising:

a polymer electrolyte membrane obtained by cutting off a polymer electrolyte membrane obtained by the aforementioned method; and

a pair of electrodes sandwiching the polymer electrolyte membrane.

Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a cross section of a part of a fuel cell.

Fig. 2 is an enlarged portion A of Fig. 1.

Preferred Embodiments of the Invention

In referring to Fig. 1, a fuel cell 10 has a polymer electrolyte membrane 12 and a pair of electrodes 20 sandwiching the polymer electrolyte membrane 12. Each of the electrode 20 has a catalytic layer 14 and a gas diffusion layer 22 for supplying a reaction gas with the catalytic layer 14.

In Fig. 2, the catalytic layer 14 has a matrix 15 consisting essentially of a polymer electrolyte membrane and a plurality of catalytic particles 16 being dispersed in the matrix. The matrix 15 along with the polymer electrolyte membrane 12 forms a channel for conducting hydrogen ions. The material for the matrix 15 is preferably the same as the material for the polymer electrolyte membrane 12. However, these materials may be different. The matrix 15 may be porous so as to allow the reactive gas to pass through. The catalytic particles preferably contact each other, thereby forming a channel for conducting electrons.

Each of the catalytic particles 16 has an electrically conductive carrier 17 and a catalytic substance 18 being loaded onto a surface of the electrically conductive carrier

17. The electrically conductive carrier may be carbon particles. The catalytic substance 18 may be platinum metal or a platinum alloy. In Fig. 2, the catalytic substance 18 is coated onto the surface of the electrically conductive carrier 17. Alternatively, the catalytic substance 18 may have a particle configuration.

The gas diffusion layer 22 is porous so as to allow the reactive gas to pass through. In Fig. 2, the gas diffusion layer 22 is made of a plurality of electrically conductive particles 26 forming a gap 24. The electrically conductive particles may be carbon particles and same as electrically conductive carrier 17. Alternatively, the electrically conductive particle 26 is replaced by electrically conductive substance such as carbon fibers.

According to the method of the present invention, the polymer electrolyte membrane 12 may be produced. Moreover, the polymer electrolyte membrane 12 as well as a precursor for a fuel cell having one of or both catalytic layers 14 may be produced. Furthermore, a fuel cell may be produced by fixing the gas diffusion layer 22 to the precursor.

A method in accordance with the present invention is explained hereinafter.

Firstly, a prescribed liquid medium is introduced into a cylinder having an inner surface having a cylindrical configuration. The liquid medium may be introduced by pipette and so on. Alternatively, the liquid may be introduced by a machine. At the time of the introduction, the cylinder may be rotating or remain still.

The liquid medium has at least one percent by weight of a polymer electrolyte and a solvent having a boiling point or an azeotropic point ranging from 60 to 220 °C. The liquid medium may be either a solution or a suspension. In case of

the solution, the polymer electrolyte is dissolved in the solvent. In case of the suspension, particles of the polymer electrolyte serving as a dispersion phase is dispersed in a solvent serving as a continuous phase. Alternatively, the liquid medium may be a slurry or a paste. Preferably, the liquid medium contain not less than 1 percent by weight of the polymer electrolyte and further preferably not less than 2 percent by weight.

Preferably, the polymer electrolyte is soluble to a solvent. Specifically, a solution preferably dissolves not less than 1 percent by weight of the polymer electrolyte and further preferably not less than 2 percent by weight. The features facilitates forming a uniform polymer electrolyte membrane without forming pores therein.

Preferably, the polymer electrolyte is sufficiently stable in use as the polymer electrolyte for a fuel cell and conduct sufficient protons.

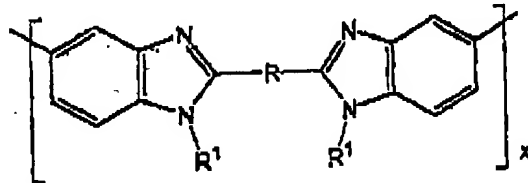
For example, the polymer electrolyte is preferably a thermoplastic polymer having a sulfonation rate of 30 to 90 percent, and further preferably a thermoplastic polymer having a sulfonation rate of 40 to 70 percent. A ratio of the sulfonation rate refers to a proportion of a sulfonic group per repeating unit of the thermoplastic polymer. For example, when each repeating unit of the thermoplastic polymer always has one sulfonic group, the sulfonation rate is 100 percent.

The thermoplastic polymer includes, for example, polyether, polysulfone, polyphenylene sulfide, polyamide, polyimide and so on. The polyether polymer includes poly(etherketone), which further includes poly(etheretherketone) and poly(etheretherketoneketone), and poly(ethersulfone).

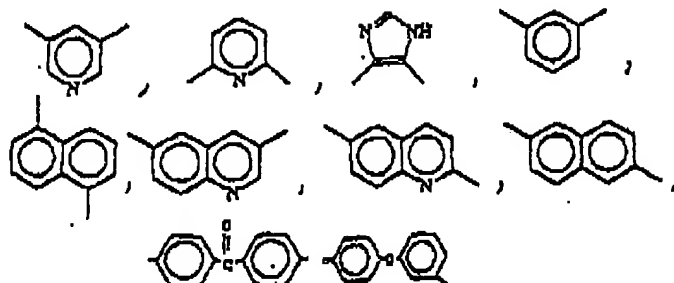
Alternatively, the polymer electrolyte may be a basic polymer. The basic

polymer includes, for example, poly(benzimidazole), poly(pyridine), poly(pyrimidine), poly(imidazole), poly(benzthiazole), poly(benzoxazole), poly(oxadizole), poly(quinoline), poly(quinoxaline), poly(thiadiazole), poly(tetrazapyrene), poly(oxazole), poly(thiazole), poly(vinylpyridine), poly(vinylimidazole) and so on. Among these, poly(benzimidazole) is preferable. Basic polymers such as poly(benzimidazole) disclosed in WO96/13872 may preferably be used.

Poly(benzimidazole) having a formula as follows may preferably be used:



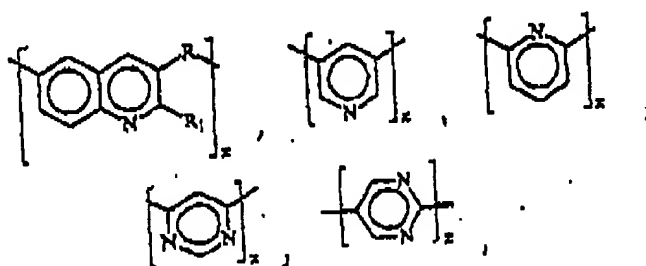
where R is an alkylene radical, a perfluoroalkylene radical, or a substituent having a formula as follows:



Each of the alkylene radical and the perfluoroalkylene radical, which may be substituent R, preferably contains 1 to 10 carbon atoms and further preferable contains 1 to 6 carbon atoms.

R^1 is same or different and a hydrogen atom, alkyl radical or phenyl radical. The alkyl radical preferably contains 1 to 6 carbon atoms, which may be substituted by a halogen atom such as a fluorine atom and sulfone radical.

Alternatively, basic polymers having a formula as follows may be used:



R and R^1 have the aforementioned meaning.

The basic polymer may be doped by a strong acid prior to or subsequent to forming into a film. Typically, a polymer electrolyte membrane having a cylindrical

configuration is obtained, and the polymer electrolyte membrane is cut off, and then the cut membrane is doped with a strong acid. The strong acid includes, for example, sulfuric acid, phosphoric acid and so on.

In the present invention, the solvent has a boiling point or an azeotropic point ranging from 60 to 220 °C, preferably from 100 to 220 °C, and further preferably from 70 to 105°C. When the boiling point or an azeotropic point of the solvent is more than 220 °C, it may be difficult to remove the solvent. On the other hand, when the boiling point or the azeotropic point of the solvent is less than 60°C, the solvent easily evaporates, and it may be difficult to maintain uniformity of the membrane. As a solvent, water and an organic solvent are preferably used. When an organic solvent is used, the organic solvent is preferably polar. The organic solvent includes, for example, lower amides such as N-methyl-2-pyrrolidone, dimethylacetamide, dimethylformamide; lower esters such as ethyl acetate; lower ketones such as methylethylketone, di(ethyl)ketone; lower ethers such as tetrahydrofuran; lower alcohols such as methyl alcohol, ethyl alcohol; lower ring esters such as propylene carbonate, ethylene carbonate; and so on. A mixture of these solvents may be used, and, for example, a mixture of water and an organic solvent may be used. When a mixture of at least two solvents is used, the mixture may be an azeotropic mixture. In this case, the azeotropic point is lower than the boiling point of each of the solvent, and it is be preferable in some applications.

Subsequently, the cylinder holding the liquid medium is rotated. Although it depends on a viscosity of the liquid medium, for example, the cylinder may be rotated at a rotating rate of at least 100 rpm, preferably at least 500 rpm, and further preferably at least 1000 rpm. The centrifugal force of the rotation allows to coat the liquid

medium on the inner surface of the cylinder and to evaporate the solvent thereof. Consequently, a polymer electrolyte membrane having a cylindrical configuration with a substantially uniform thickness is formed on the inner surface of the cylinder. If desired, a bore of the cylinder may have a reduced pressure by a vacuum pump and so on for increasing an evaporating rate of the solvent. Alternatively, the cylinder may be heated.

The polymer electrolyte membrane typically has a thickness ranging from 1 micrometer to 300 micrometer, preferably 5 micrometer to 100 micrometer, and further preferably 10 to 50 micrometer. The thickness of the polymer electrolyte membrane can be easily controlled by a concentration and/or an amount of the polymer solution added.

The present invention provides a membrane having a highly uniform thickness. For example, when a membrane having an area of about 500 square centimeter, which is typically required for a unit cell of a fuel cell, is produced, distribution of the thickness of the membrane is typically within 5 percent. Proton conductivity depends on a thickness of the membrane, and therefore, a uniform thickness stabilizes performance of the cell.

Subsequent to forming a polymer electrolyte membrane on the inner surface of the cylinder in accordance with the method described above, substantially the same method may be repeated to form a laminated membrane.

Use of a liquid medium containing a catalytic particle therein produces a precursor of a fuel cell having the polymer electrolyte membrane and a catalytic layer laminated thereon. In this case, the polymer electrolyte membrane may be formed, and then the catalytic layer may be formed. Alternatively, the catalytic layer may be

initially formed, and then the polymer electrolyte membrane may be formed, and furthermore, the catalytic layer may be formed so that a pair of the catalytic layer sandwiches the polymer electrolyte membrane.

In forming the catalytic layer, the same method as for producing the polymer electrolyte membrane may be used except that the liquid medium additionally contains a catalytic particle. The catalytic particle was explained in reference to Fig. 2.

The polymer electrolyte for the catalytic layer may be the same as or different from the polymer electrolyte for the polymer electrolyte. However, in view of adhesion and continuity of hydrogen ion channels, the polymer electrolyte for the catalytic layer preferably contains the polymer electrolyte for the polymer electrolyte. For example, the polymer electrolyte for the catalytic layer may be a mixture of the polymer electrolyte for the polymer electrolyte and a fluoride resin such as poly(tetrafluoroethylene). Alternatively, the polymer electrolyte for the catalytic layer may be the same as the polymer electrolyte for the polymer electrolyte.

Preferably, the catalytic layer is thin. The catalytic layer typically has a thickness ranging from 1 micrometer to 50 micrometer, preferably 1 micrometer to 20 micrometer, and further preferably 1 to 10 micrometer.

A method in accordance with the present invention produces a catalytic layer having a uniform thickness, thereby allowing to increase the efficiency of the catalyst and to decrease an amount of the catalyst required. Moreover, the present invention increases adhesion between the polymer electrolyte membrane and the catalytic layer for decreasing electrical resistance at the interface thereof, thereby increasing an output of the fuel cell.

ExamplesExample 1

A poly(etherketone) resin having a sulfonation rate of about 50 percent was dissolved in N-methyl-2-pyrrolidone to obtain a solution of the resin having a concentration of 4.5 percent by weight. 50 ml of the solution was introduced into a metallic cylinder having a cylindrical configuration with an inner diameter of 51 millimeter and a length of 408 millimeter. The cylinder was made of stainless steel. The cylinder was rotated at 90°C for two hours at 1050 rpm under a reduced pressure to obtain a polymer electrolyte membrane having a cylindrical configuration. A thickness of the polymer electrolyte membrane was determined at any six points. An average of the thickness was 20.8 micrometers. A deviation from the average thickness to the maximum determined value or the minimum determined value was within 1.0 micrometer.

Example 2

A poly(benzimidazole) resin from Hoechst Celanese was dissolved in N,N-dimethylacetamide to obtain a solution of the resin having a concentration of 5.0 percent by weight. 155 ml of the solution was introduced into a cylinder having a cylindrical configuration with an inner diameter of 150 millimeter and a length of 360 millimeter. The cylinder was rotated for one hour at 1000 rpm to obtain a polymer electrolyte membrane having a cylindrical configuration. A thickness of the polymer electrolyte membrane was determined at any six points. An average of the thickness was 53.8 micrometer. A deviation from the average thickness to the maximum determined value or the minimum determined value was within 2 micrometer.

Example 3

The polymer electrolyte membrane obtained in Example 2 was cut into a disc with a diameter of 7 cm, and the disc was immersed in phosphoric acid, which is commercially available, at room temperature for 24 hours. The disc was further cut into another disc with a diameter of 5 cm. Subsequently, the smaller disc was placed between a pair of carbon electrodes, which are adapted to a polymer electrolyte for a fuel cell, and which is commercially available. The laminated structure was subject to hot pressing at 140 °C with a pressure of 50 kgf/cm², wherein 1 kgf/cm² corresponds to about $9.8 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ or $9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$, to produce a unit cell for a fuel cell. A hydrogen gas and air were introduced into the unit cell for generating electricity. An output of 0.4 volt with 650 mW/cm² was obtained.

For example, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No: 7, pp. L121-123 discloses a unit cell for a fuel cell, obtained by the same method except that the film was obtained by a standard casting process. A hydrogen gas and an oxygen gas, which should produce a higher output than air, were introduced into the conventional unit cell for generating electricity. The maximum output was merely 250 mW/cm².

Example 4

A polymer electrolyte was obtained in the same method as Example 1. While the polymer electrolyte remained in the cylinder, a slurry for a catalytic layer was introduced into the cylinder. The slurry contained carbon powder loading 20 percent by weight of platinum, a polymer powder made of the same polymer material as the polymer electrolyte membrane, and water. The cylinder was rotated for one hour with 1000 rpm to remove the water to produce a laminated film having the polymer electrolyte membrane and the catalytic layer.

The catalytic layer was extremely uniform, and formed over an entire surface of the polymer electrolyte membrane. Even though the laminated film was not subject to hot pressing, the catalytic layer did not peel off from the polymer electrolyte membrane by a standard adhesive tape. The results show that the catalytic layer has a satisfactory adhesion.

A producing method in accordance with the present invention is capable of producing a polymer electrolyte membrane for a fuel cell with a uniform thickness, thereby stabilizing performance of the fuel cell. Moreover, when a catalytic layer is formed onto a surface of the polymer electrolyte membrane, the catalytic layer has a uniform thickness also, thereby allowing to increase the efficiency of the catalyst. It also increases adhesion between the polymer electrolyte membrane and the catalytic layer for decreasing electrical resistance at the interface thereof, thereby increasing an output of the fuel cell.

Claims:

1. A method for producing a polymer electrolyte membrane adapted to a fuel cell, comprising the steps of:

introducing a first liquid medium into a cylinder having an inner surface having a cylindrical configuration, the first liquid medium having at least one percent by weight of a first polymer electrolyte and a first solvent having a boiling point or an azeotropic point ranging from 60 to 220 °C; and

rotating the cylinder for evaporating the first solvent by means of a centrifugal force created by such rotation so as to form a first polymer electrolyte membrane having a cylindrical configuration with a substantially uniform thickness on the inner surface of the cylinder.

2. A method of claim 1 wherein the first polymer electrolyte is a thermoplastic polymer having a sulfonation rate of 30 to 90 percent or a basic polymer.

3. A method of claim 1 wherein the first polymer electrolyte is polyether having a sulfonation rate of 30 to 90 percent or poly(benzimidazole).

4. A method of claim 1, 2 or 3, further comprising the steps of:

subsequent to the introducing step and the rotating step, introducing a second liquid medium into the cylinder with the first polymer electrolyte membrane, the second liquid medium having a catalytic particle, at least one percent by weight of a second polymer electrolyte and a second solvent having a boiling point or an azeotropic point ranging from 60 to 220 °C; and

rotating the cylinder for evaporating the second solvent by means of a centrifugal force created by such rotation so as to form a catalytic layer having a cylindrical configuration with a substantially uniform thickness, having a catalytic

particle therein and being disposed on the inner surface of the first polymer electrolyte membrane.

5. A method of claim 4 wherein the second polymer electrolyte is the same as the first polymer electrolyte.

6. A fuel cell comprising:

a polymer electrolyte membrane obtained by cutting off a polymer electrolyte membrane obtained by a method of any one of claims 1 to 5; and
a pair of electrodes sandwiching the polymer electrolyte membrane.

Abstract

A method for producing a polymer electrolyte membrane is disclosed. A liquid medium is introduced into a cylinder having an inner surface having a cylindrical configuration. The liquid medium has at least one percent by weight of a polymer electrolyte and a solvent having a boiling point or an azeotropic point ranging from 60 to ~~220~~ °C. Subsequently, the cylinder is rotated for evaporating the solvent by means of a centrifugal force created by such rotation so as to form a polymer electrolyte membrane having a cylindrical configuration with a substantially uniform thickness on the inner surface of the cylinder. Onto the inner surface of the polymer electrolyte membrane, a catalytic layer containing a catalytic particle may be formed.

Fig 1

【図1】

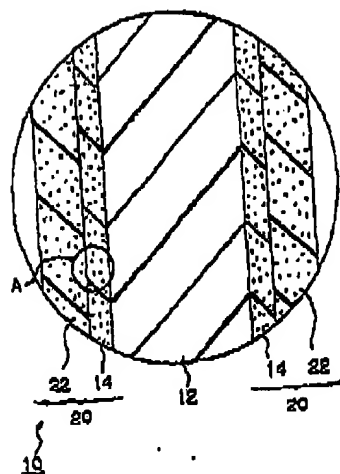
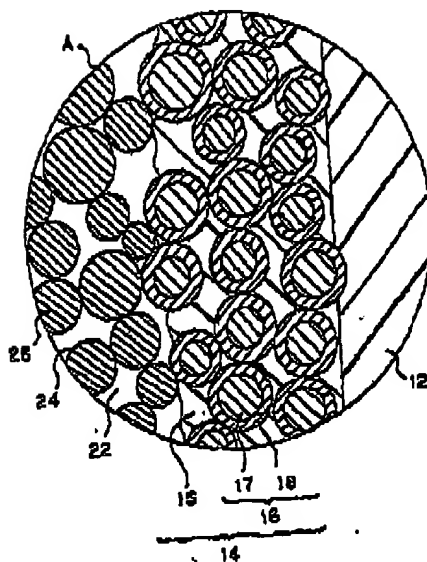


Fig 2

【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.

識別記号

FI

H01M 8/02

P

H01M 8/10

8/10

// C08G 73/18

C08G 73/18

C08J 5/22

C08J 5/22

B29K 71:00

79:00

101:12

B29L 9:00

23:00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.